# This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

## IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

```
ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT
     1989-004457 [01] WPIDS
AN
DNC
    C1989-002435
TI
     New formyl-pyrrolo-pyrrole cpds. used as agrochemicals, etc. -
prepared by
     formylating pyrrolyl-azido acrylate and thermally cyclising
     intermediate.
     A41 B02 C02 E13
DC
     (SUMO) SUMITOMO CHEM IND KK
PΑ
CYC
     JP 63284177
                 A 19881121 (198901)*
PΙ
                                               7p <--
ADT
     JP 63284177 A JP 1987-118653 19870514
PRAI JP 1987-118653
                      19870514
     JP 63284177 A UPAB: 19930923
     Formylpyrrolo-pyrroles of formula (I) are new. In (I), R1 =
lower
     alkoxycarbonyl; R2 and R3 each = H, lower alkyl or aralkyl.
          Production of (I) comprises formylation of a
pyrrolylazido acrylate of
     formula (II) with a formylating agent and thermal cyclisation
of the obtd.
     formylpyrrolylazido acrylate of formula (III), and optional
N-alkylation
     or N-aralkylation. (All the symbols each is the same as
defined above).
     The formylation of (II) is effected according to
Vilameier-Hack reaction.
     The formylating agent is a reaction prod. of
N, N-disubstd.-formamide and
     phosphorous oxychloride. The formylation is carried out in a
solvent e.g.,
     ethylene chloride, methylene chloride, at 0 deg. C to under
reflux for 5
     mins. to 24 hrs. The cyclisation of (III) is effected under
reflux in a
     solvent, e.g., toluene, xylene, for 2 mins. to 1 hr. Opt.
N-alkylation of
     N-aralkylation is effected on the reaction prod. using halides,
     sulphonates or sulphates. The reaction is carried out in a
solvent, e.g.,
     toluene, xylene, diethyl ether, tetrahydrofuran, etc. in the
presence of a
    base at 0 deg. C to under reflux for 30 mins. to 24 hrs. The
base is e.g.,
     Na methoxide, Na ethoxide, K t-butoxide, Na amide, Li
diisopropylamide, Na
     hydride, NaOH, KOH, Na2CO3 and K2CO3 carbonate.
          USE - (I) are useful as pharmaceuticals or agrochemicals
     intermediates for conductive polymers, pharmaceuticals or
agrochemicals.
     0/0
```

=> fil hcaplus COST IN POUNDS STERLING TOTAL

. !

SINCE FILE

### ⑩ 公開特許公報(A) 昭63-284177

(5) Int. Cl. 4

識別記号 137 庁内整理番号

❸公開 昭和63年(1988)11月21日

C 07 D 487/04

7430-4C

審査請求 未請求 発明の数 2 (全7頁)

図発明の名称

ホルミルピロロピロール類およびその製造方法

②特 願 昭62-118653

博

20出 願 昭62(1987)5月14日

⑫発 明 者 顕 谷

忠俊

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社

内

⑩発明者 吉原

•

大阪府高槻市塚原2丁目10番1号 住友化学工業株式会社

内

①出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪府大阪市東区北浜5丁目15番地

90代 理 人 弁理士 諸石 光凞 外1名

#### 明知曹

1. 発明の名称

ホルミルピロロピロール類およびその製造方法

- 2. 特許請求の範囲
  - (1) 一般式(1)

$$\begin{array}{cccc}
R_3 \\
\downarrow \\
N \\
R_4
\end{array}$$
(1)

(式中、R: は低級アルコキシカルポニル基を表わし、R: 。R:はそれぞれ水栗原子、低級アルキル基もしくはアラルキル基を表わす。)

で示されるホルミルピロロピロール類。

(2) 一般式(I)

(式中、R1 は低級アルコキシカルポニル基を表わし、R2は水素原子、低級アルキル基もしくはアラルキル基を表わす。)
で示されるピロリルアジドアクリレート類をホルミル化剤でホルミル化し、一般式(II)

$$OHC \xrightarrow[R_0]{N_0} R_1 \qquad (1)$$

(式中、R1・R3は前記と同じ意味を表わす。) で示されるホルミルピロリルアジドアクリレート類を製造する第一工程および該化合物を 熱環化させる、もしくは熱環化後更にN-ア ルキル化あるいはN-アラルキル化させる第 二工程よりなることを特徴とする一般式(!)

$$\begin{array}{c}
R_{1} \\
R_{2}
\end{array}$$
OHC  $R_{1}$ 
 $R_{3}$ 

(式中、R: は低級アルコキシカルポニル基を表わし、R: 。R: はそれぞれ水素原子、低級アルキル基もしくはアラルキル基を表わす。)

で示されるホルミルピロロピロール類の製造 方法。

#### 8. 発明の群細な説明

#### <産業上の利用分野>

本発明は医浆、痰薬の中間体、あるいは電気 電子材料用原料として有用な一般式(!)

OHC 
$$N$$
  $R_1$  (1)

(式中、R1 は低級アルコキシカルポニル基を 安わし、R2 R2 はそれぞれ水菜原子、低級 アルキル基もしくはアラルキル基を表わす。) で示されるホルミルピロロピロール類およびそ の製造方法に関する。

<従来の技術、発明が解決しようとする問題点>

類のより優れた製造方法について種々検討を重ねた結果、一般式(II)で示されるピロリルアジドアクリレート類をホルミル化して得られる一般式(III)のホルミルピロリルアジドアクリレト類を経由する製造ルートを見出すとともに数化合物は医農薬等の生理活性物質あるいはその製造中間体、電気電子材料用原料として有用であることを見出し、本発明に至った。

すなわち本発明は

#### (1) 一般式(1)

OHC 
$$\stackrel{R_0}{\underset{R_0}{\bigvee}} R_1$$
 (1)

(式中、R<sub>1</sub> は低級アルコキシカルポニル基を安わし、R<sub>2</sub> 、R<sub>2</sub>はそれぞれ水素原子、低級アルキル基もしくはアラルキル基を安わす。)

で示されるホルミルピロロピロール数および

上配一般式(1)で示されるホルミルピロロピロール類は文献米記載の化合物である。

またその製造については次の方法が考えといっては次の方法があるといっては次の方法があるというではない。すなわち後記一般気では、ないというでは、次でというというには、ないというには、ないというには、ないというには、ないというには、ないというには、ないというには、ないというには、ないというには、ないというには、ないというには、ないというにはないというにはないというにはないというにはないというにはないというにはないというにはないというにはないというにはないの分離操作を必要とするという問題があった。

#### <問題点を解決するための手段>

本発明者らはこのような状況下に、一般式(I)で示されるホルミルピロロピロール類すなわち 2 ーアルコキシカルポニルー 5 ーホルミルー 1 Hーピロロ(8,2-b)ピロール

#### (2) 一般式(1)

$$\binom{N}{N}$$
  $\binom{N}{R_1}$   $\binom{N}{R_1}$ 

(式中、R₁は低級アルコキシカルポニル基を表わし、R₁は水素原子、低級アルキル基もしくはアラルキル基を安わす。)
で示されるピロリルアジドアクリレート類を

ホルミル化剤でホルミル化させ、一般式[1]

(式中、R1・R3は前記と同じ意味を表わす。)で示されるホルミルピロリルアジドアクリレート類を製造する第一工程および放化合物を熱環化させる、もしくは熱環化後更にN-アルキル化あるいはN-アラルキル化させる第二工程よりなることを特徴とする一般式(|)

(式中、R1 は低級アルコキシカルポニル基を 表わし、R3 。R3 はそれぞれ水素原子、低級 アルキル蒸もしくはアラルキル蒸を表わす。) で示されるホルミルピロロピロール類の製造方 法を提供するものである。

本発明の対象とする化合物は、上配一般式
(1)で示されるーホルミルピロロピロール類で
あるが、 置換基 R1としては例えばメトキシカル
ポニル、 エトキシカルポニル、 プロポキシカル
ポニル、 イソプロポキシカルポニル、 ブトキシカルボニル、 ヘンプトキシカルボニル、 ヘ
キソキシカルポニル 、 へびトキシカルボニル 、
オクトキシカルポニルなど全炭素数 2 ~ 9 の低級アルコキシカルボニル
怒アルコキシカルボニル
だが挙げられる。

また第二工程である熱環化は化合物 (II) を通常、溶媒に溶解させ、加熱することにより実施される。溶媒としては、例えばトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が通常用いられる。この場合の反応温度は通常、その溶媒の肺点温度が採用され、反応は通常2分~1時間程度で完結する。生成物は適当な方法、例えば再結晶等により精製することもできる。

また密案に置換した R<sub>2</sub> · R<sub>2</sub> としては 例えば、水素原子、メチル、エチル、プロピル、プチル、ペンチル、ヘプチル、オクチルなどの炭素数 1 ~ 8 の低級アルキル茲、ペンジル、トリルメチル、アニシルメチル、クロロフェニルメチル、フェニルエチル、フェニルプロピルなどの全炭素数 7 ~ 1 2 のアラルキル基が挙げられる。

次に本発明の方法について説明する。

本発明方法の出発原料であるピロリルアジドアクリレート類 (II) は文献記載の方法 (例えば、Monatshefte f to Chemie 108, 194 (1972)) により製造することができる。

ここで R1. R2 としては例えば、 前記ホルミルピロロピロール類 (I) におけると同様の微換 法が挙げられる。またホルミル化剤としてはい わゆる Vilsmcier — Haack 法として知られてい るホルミル化剤が用いられる。

Vilsmeier - Haack 法におけるホルミル化剤は、N. N - ジ置換ホルムアミドとオキシ塩化リンの等モル反生成物を用いるものであるが、

熱環化物を更にNーアルキル化、もしくはN ーアラルキル化させる場合、塩基の存在下、館 記R』と同様な置換基を有するハライド類、スル フォン酸エステル類あるいは硫酸エステル類等。 例えばRa がエチル基の場合で示せば、塩化エチ ル、奥化エチル、沃化エチル、ロートルエンス ルフォン酸エチル、メタンスルフォン酸エチル、 硫酸ジェチル等を熱躁化物に対し等モル以上反 応させる方法が通常採用される。また塩基とし ては例えば、ナトリウムメトキサイド、ナトリ ウムエトギサイド、カリウムヒープトキサイド のようなアルカリ金属アルコキサイド、ナトリ ウムアミド、リチウムジイソプロピルアミドの ようなアルカリ金属アミド、水素化ナトリウム のような水素化アルカリ金属、水酸化ナトリウ ム、水酸化カリウムのようなアルカリ金属水酸 化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムのような アルカリ金属炭酸塩が挙げられる。

また溶媒としては前記芳香族炭化水素の他に ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメ チルホルムアモド等が例示できる。

反応温度は通常 0 ℃から用いた溶媒の沸点温度から選定され、反応は通常 8 0 分~ 2 4 時間で完結する。 得られた生成物は通常の手段、例えば有機溶媒による抽出、再結晶あるいは各種クロマトグラフィー等によって単離精製することもできる。

#### <発明の効果>

かくして一般式(I)で示される本発明の化合物が得られるが、該ジピロロピロール類は10 π電子を含む文献未記載の化合物であり、電気、 電子材料用の有用な原料となり得る。

例えば、化合物(I)のホルミル基とアルコキシカルボニル基をいづれるハロメチル 基に変換した 2 。 5 ージ(ハロメチル)体は、 1 。 4 ージ(ハロメチル) なけフェニレンピニレンを製造すると同様な方法を採用するととにより導電性高分子となり得る。また化合物(I)を、さらにアジドアクリルエステル化し、熱頭化後、Nーアルキル化あるいはNーアラル

1.075 g ( 7.01 5 ミリモル)を撹拌しながら加え、同温度で窒素雰囲気下 8 0 分撹拌した。得られた溶液に 2 ーアジドー 8 ー ( 1 ーメチルー 1 Hーピロールー 2 ーイル)ーアクリル酸エチル 0.77 2 g ( 8.5 0 8 ミリモル)のジメチルホルムアミド溶液( 5 以)を1 0分で滴下した後、0~5 ℃で 8 0 分撹拌した。さらに温度を室温まで上げ 6 時間撹拌した。

反応後、水100mを加え10%水酸化ナトリウムで中和した。析出した固体を沪りロホルムに溶解した。クロロホルムに溶解した。クロロホルムに溶解した。クロロホルム溶液を乾燥しての5482g(収率62%)の2-アジドー8-(1-メチルー5-ホルミルー1H-ピロールー2-イル)ーアクリル酸エチルの黄色結晶を得た。

融点 87~89℃

元素分析(Cit His No Os )

キル化した化合物を加水分解および脱炭酸して 脱アルコキシカルポニル体を得、これを電解酸 化して得られる蛋合体は導電性高分子となり得る。

加えて本発明の化合物は医農薬の生理活性物質あるいはその中間体ともなり得る。

また本発明の方法によれば一般式(I)で示される化合物が効率良くしかも容易に得られるので、ホルミルピロロピロール類の工業的製法としても有利である。

#### < 寒施例>

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

#### 奥施例1

(1-1) 2-アジド-8-(1-メチル-5-ホルミル-1H-ピロール-2-イル)-アクリル酸エチルの製造

ジメチルホルムアミド 5 ml を毀案雰囲気下、 0 ~ 5 ℃に冷却した。ことへオキシ塩化リン

C H N 計算值(%) 58.2 4.8 22.6 実測値(%) 52.6 4.9 22.1 IR(KBr)

8450.2120.1720.1670cm<sup>-1</sup>
<sup>1</sup> H-NMR(90MHz, & CDC l<sub>2</sub>)
1.40(8H, t), 4.00(8H, s)

4.86(2H, q), 6.81(1H, s) 6.95(1H, d, J=8.8Hz)

7.15 (1H, d, J=8.8Hz)

9.70(1H. 8)

(1-2) 2-カルポエトキシー4-メチルー5-ホルミルー1H-ピロロ(3, 2-b)ピロールの製造

Pーキシレン880 st中に、(1-1)と同様な方法で得られた2ーアジド-8-(1-メチルー5-ホルミルー1H-ピロールー2-イル)ーアクリル酸エチル8.879(85.76ミリモル)を加え溶解した。この溶液を窒素雰囲気下10分加熱遠流した。

放冷後、溶媒を減圧濃縮して褐色の結晶を得た。トルエンノヘキサン(1/1)80 ml で再粧晶することにより4.849の2ーカルポエトキシー4ーメチルー5ーホルミルー1Hーピロロ(3,2-b)ピロールの淡褐色結晶を得た。収率61%、酸点116~118℃元素分析(C1,H1,N,O2)

 C
 H
 N

 計算値(%)
 6 0.0
 5.5
 1 2.7

 実測値(%)
 6 0.2
 5.5
 1 2.5

 IR(KBr)

8820, 1690, 1665, 1800 cm<sup>-1</sup>

H-NMR(90MHz, & CDC e, ppm)

1.40(8H, t), 4.00(8H, s)

4.86(2H, q), 6.60(1H, s)

6.69(1H, s), 8.70(1H, b)

9.56(1H, s)

#### 実施例2

2 - カルポエトキシー 1 . 4 - ジメチルー 5 - ホルミルー 1 H - ピロロ ( 8 . 2 - b )

C H N 計算値(%) 61.5 6.0 11.9 実測値(%) 61.4 6.0 11.8 IR(KBr)

8 4 8 0, 1 7 2 0, 1 6 8 0, 1 4 1 0, 1 2 8 0 CE - 1

1 H-NMR(90MHz, & CDC (), ppm )
1.89(8H, t), 8.95(8H, 8)
8.96(8H, s), 4.88(2H, q)
6.56(1H, s), 6.69(1H, s)
9.57(1H, s)

#### 実施例8

2 ーカルポエトキシー 5 ーホルミルー1 ーペンジルー4 ーメチルー 1 H ーピロロ(8.2 ー b)ピロールの製造 ジメチルホルムアミド1 0 f (186.98 ミリモル)に実施例(1-2)で得た2 ーカルポエトキシー 5 ーホルミルー4 ーメチルー 1 H ーピロロ(8.2 ー b)ピロール 6 2 6 町(2.8445ミリモル)、無水炭酸カリウ ピロールの製造

ジメチルホルムアミド 7.8 g に実施例(1-2)で得た 2 ーカルポエトキシー 4 ーメチルー 5 ーホルミルー 1 Hーピロロ C 8。 2 ー b ) ピロール 0.5 4 8 1 g ( 2.4 6 8 6 ミリモル)、無水炭酸カリウム 1.6 6 6 8 g ( 1 2.0 7 8 ミリモル) およびヨウ化メチル 1.8 6 5 8 g ( 1 8.1 8 9 7 ミリモル) を加た窒素雰囲気下、玄温で 8 時間 撹拌した。

反応後、水100以とジェチルエーテル 100以を加え分液した。水層はジェチルエ ーテルで抽出して(80以×2回)、有機層 に合わせた。有機層を飽和食塩水で洗浄後、 乾燥して減圧濃縮した。得られた結晶をカラ ムクロマトで精製することにより0.5485 4の2ーカルポエトキシー1。4ージメチル ー5ーホルミルー1 Hーピロロ(8。2ーb) ピロールの淡黄色結晶を得た。収率95%、 融点98~101℃

元素分析(Cis Hia Ns Os )

ム 2.0 6 9 1 8 ( 1 4.9 7 1 5 ミリモル) お よびペンジルクロライド 2.2 7 6 2 8 ( 1 7.9 6 5 8 ミリモル) を加え、 23 ※雰囲 気下、 7 0 ℃で 5 時間、 撹拌した。

反応後、冷却して水 5 0 ml と ジェチルエーテル 5 0 ml を加え撹拌後、静置して分液した。水層はジェチルエーテルで抽出して(8 0 ml × 2 回) 有機層に合わせた。有機層を飽和食塩水で洗浄後、乾燥して減圧濃縮した。 得られた残留物をカラムクロマトで精製して780.4 mgの黄色結晶を得た。

収率 8 8.5 %、融点 1 0 4 ~ 1 0 8 ℃ 元素分析(C<sub>10</sub> H<sub>10</sub> N<sub>2</sub> O<sub>4</sub>)

C H N
計算値(%) 69.7 5.8 9.0
実測値(%) 69.2 5.8 9.1
IR分析(KBr, cm<sup>-1</sup>)
8452, 1696, 1640, 1894, 1262
NMR分析(90MHz, & CDC & ppm )
1.85(8H, t), 8.97(8H, s)

4.80(2H, q), 5.64(2H, 8) 6.41(1H, s), 6.79(1H, d) 7.10~7.36(5H, m)

#### 参考例 1

2. 6ージ (カルポエトキシ)ー4. 7ージメチルー1 Hージピロロ(3, 2ーb, 2、8′-d)ピロールの製造例

(1-1) 2-アジド・8-(2-カルポエトキシー1,4-ジメチル-1H-ピロロ (8,2-b)ピロール-5-イル)アクリル酸エチルの製造

乾燥したエタノール(20ml)に窒素雰囲気下、金属ナトリウム 0.4 9 1 4 9

(21.8675ミリモル)を加えて宿解した。 得られた溶液を-80°Cに冷却し2-カルポ エトキシー1、4-ジメチル-1 H-ピロロ C8、2-b)ピロール1.09(4.2735 ミリモル)およびアジド酢酸エチル2.7564 タ(21.3675ミリモル)のジエチルエー テル溶液(2011)を10分かけて流下した。

1 H-NMR(90MHz, & CDC l, ppm)
1.87(8H, t), 1.89(8H, t)
8.66(8H, s), 8.96(8H, s)
4.80(2H, q), 4.86(2H, q)
6.67(1H, s), 6.98(1H, s)
6.97(1H, s),

( 1-2 ) 2, 6-ジ(カルポエトキシ) -4, 7-ジメチル-1 H-ジピロロ( 8, 2-b, 2', 8'-d)ピロールの製造

Pーキシレン160 mlに(1-1)と同様にして得られた2-アジド-8-(2-カルボエトキシー1。4-ジメチル-1H-ピロロ(8。2-b)ピロールー5-イル)アクリル酸エチル1.09(2.89851リモル)を加え溶解した。溶液を窒素雰囲気下10分加熱遠流した。

放冷後、n-ヘキサン150 Wを加え析出 した白色結晶を严取した。得られた結晶を乾燥して0.68889の2。6-ジ(カルポエトキシ)-4。7-ジメチル-1H-ジピロ - 80°Cで 5 時間撹拌した後、室温まで温度を上げた。

反応後、水250 配とジェチルエーテル 800 配を加え分被した。水脳はジェチルエーテルで抽出して(50 配×2回)有機間に合わせた。次で有機間を飽和食塩水で洗浄後、乾燥して減圧設縮した。得られた結晶をジェチルエーテルノnーヘキサン(20 / 80)で再結晶して0.77989の2ーアジドー8ー(2ーカルポエトキシー1,4ージメチルー1Hーピロロ(3。2-b)ピロールー5ーイル)ーアクリル酸エチルの黄色結晶を得た。

ロ(8,2-b,2′,8′-d)ピロールを得た。

仅平 7 5 %、無白結晶、融点 1 0 2~1 0 5℃ 元素分析 (C<sub>1</sub>。 R<sub>1</sub>。 N<sub>2</sub> O<sub>4</sub> )

 C
 H
 N

 計算値(%)
 6 0.5
 6.0
 1 8.2

 実測値(%)
 6 0.6
 6.1
 1 8.1

 マス分析

 $m/e 817(M^+)$ 

IR(KBr)

8450, 1700cm<sup>-1</sup>

<sup>1</sup> H-NMR (90MHz, δ CDC ℓ, ppm )
1.87(8H, t), 1.88(8H, t)
8.60(8H, 8), 4.14(8H, 8)
4.82(2H, q), 4.86(2H, q)

6.7 4 ( 2 H, s ), 9.1 0 ( 1 H, b )

(1-8)
 2.6-ジ(カルポエトキシー1,4,7-トリメチル-1H-ジピロロ
 (8,2-b,2',8'-d)ピロールの製造ジメチルホルムアミド1.0%(18.6980)

ミリモル)に(1-2)で得た 2。 6-ジ (カルポエトキシ)-4。 7-ジメチル-1 H-ジピロロ(8。2-b。2、8'-d)ピロール70 町(0.2208ミリモル)、無水 炭酸カリウム 0.1492 g(1.0798ミリ モル)およびヨウ化メチル 0.1669 g (1.1752ミリモル)を加え窒深雰囲気下、 室温で 5 時間撹拌した。

反応後、水10mとジェチルエーテル10mlを加え分液した。水層はジェチルエーテルで抽出して(10ml×2回)有機層に合わせた。有機層を飽和食塩水で洗剤後、乾燥して減圧濃縮した。得られた結晶をカラムクロマトで精製して60.6 mmの2。6ージ(カルボエトキシ)-1。4、7ートリメチルー1Hージピロロ(8。2-b。2′,8′-d)ピロールの結晶を得た。

収率88.0%、無色結晶、融点156~ 158C

元素分析(C<sub>17</sub> H<sub>21</sub> N<sub>2</sub> O<sub>4</sub>)

時間撹拌した後、2-カルポエトキシー1。4-ジメチルー1 H-ピロロ(8。2-b)ピロール 1.25668(6.1001 ミリモル)を1。2-ジクロルエタン10 ml に溶解した液を10分間で溶下した。滴下後、室温で20時間撹拌した。

反応後、酢酸ナトリウム 2.5 0 4 1 9 (80.5 0 0 5 ミリモル)と水 1 5 配の溶液を加え、70 Cで 1.5 時間加熱した。加熱後、冷却し水圏を分液した。水腐をクロロホルムで抽出(20 配×2回)し、クロロホルム層を先の有機圏に合わせた。有機局を決敗した。有機圏の溶媒を留去した後、現場の褐色圏体が得られた。収率 4 0.8 %

得られた団体のマス分析、NMR分析、ガスクロ分析より、5-位ホルミル体と6-位ホルミル体の調合物であることが判明し、その比率は5-位/6-位=14/86であった。

C H N
計算値(%) 61.6 6.8 12.7
実関値(%) 61.6 6.5 12.8
マス分析
m/e 881(M<sup>+</sup>)
IR(KBr)
8440.1700cm<sup>-1</sup>
'H-NMR(90MHz, 3 CDC frame ppm )
1.87(6H, t), 8.57(8H, s)
4.26(6H, s), 4.80(4H, q)
6.75(2H, s)

#### 比較例

2 ーカルポチトキシー1。4 ージメチルー5 ーホルミルー1 H ーピロロ(8,2 ー b) ピロールの製造

ジメチルホルムアミド 0.5 8 5 1 月 (7.820ミリモル)と1。2 - ジクロルエタン120 \*\*を加え、選素雰囲気下、室温でオキシ塩化リン1.12219(7.820ミリモル)を撹拌しながら渡下した。室温で1時